

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58108207 A**

(43) Date of publication of application: **28.06.83**

(51) Int. Cl

C08F 8/12
C08F 16/06

(21) Application number: **56207345**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(22) Date of filing: **21.12.81**

(72) Inventor: **OKAYA TAKUJI**
SATO TOSHIAKI

**(54) NOVEL POLYMER OF POLYVINYL ALCOHOL
TYPE HAVING LOW POLYMERIZATION DEGREE**

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled polymer having improved water resistance, low polymerization degree and narrow molecular weight distribution, shown by a specific constitutional formula.

CONSTITUTION: For example, a vinyl ester such as vinyl acetate, etc. is subjected to radical polymerization in the presence of a mercaptan shown by the formula R-SH, to give a polyvinyl ester having terminal RS groups, which is saponified to give the desired polymer having a constitution shown by the formula (R is 1W18C hydrocarbon, mono or polyhydroxyhydrocarbon), an average polymerization degree of 10W200, and a ratio of a weight-average polymerization degree to a number-average polymerization degree of 2W3.



COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-108207

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 8/12
16/06

識別記号

庁内整理番号
6946-4 J
6946-4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月28日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 新規な低重合度ポリビニルアルコール系重合
体

長岡京市梅ガ丘2の46

⑯ 特 願 昭56-207345
⑰ 出 願 昭56(1981)12月21日
⑱ 発明者 岡谷卓司

⑲ 発明者 佐藤寿昭

倉敷市酒津1660

⑳ 出願人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地

㉑ 代理人 弁理士 本多堅

明細書

1. 発明の名称

新規な低重合度ポリビニルアルコール系重合
体

2. 特許請求の範囲

一般式 $R-S-\text{CH}_2-\text{CH}_n-\text{H}$ (I)

(但し、Rは炭素数1~18までの炭化水素基あるいはモノ又はポリヒドロキシ炭化水素基を示し、Sは硫黄原子を示す)で表わされ、平均重合度が10~200でありかつ重量平均重合度と数平均重合度との比が2.0~3.0であるものから実質的になる低重合度ポリビニルアルコール系重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な低重合度ポリビニルアルコール系重合体に関する。更に詳しくは一般式

$R-S-\text{CH}_2-\text{CH}_n-\text{H}$ (I) (但し、Rは炭素数1~

18までの炭化水素基あるいはモノ又はポリヒド

ロキシ炭化水素基を示し、Sは硫黄原子を示す。)で表わされ、平均重合度が10~200でありかつ重量平均重合度と数平均重合度との比が2.0~3.0であるものから実質的になる、均一な重合度分布を有する低重合度ポリビニルアルコール系重合体に関する。ポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)は数少ない結晶性の親水性高分子として、合成繊維、繊維処理剤、紙力増強剤、紙用コーティング剤、エマルジョン用保護コロイドなどに貴用されているのは周知の通りである。しかしながらこれらの用途にはほとんどすべて重合度500以上のPVAが使用されており、まれに重合度300程度のものが使用されるに過ぎない。その理由はPVAの耐水性の悪さが重合度500以下、なかんずく重合度300以下では顕著になることが最大の理由であると考えられる。低重合度PVAの耐水性が重合度500以下で急激に低下することは古くから知られており例えは桜田、曾根等[高分子化学14卷145ページ(1957)]によつて詳細な結果が報告されている。その他の理由として低重

合度物は一般に力学的性質が低下することも挙げられると思われる。これらに加えて低重合度物を工業的に安価に生産することが困難であることも理由の1つであろう。

本発明者等は低重合度PVAについて研究を行なつてゐるうち一般式 $R-S-\left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_n-\text{H}$ (但し、
 OH)

Rは炭素数1～18までの炭化水素基あるいはモノ又はポリヒドロキシ炭化水素基を示し、Sは硫黄原子を示す)で表わされ、平均重合度が10～200であり、かつ重量平均重合度(以下 \bar{P}_w と略記する)と数平均重合度(以下 \bar{P}_N と略記する)との比 \bar{P}_w/\bar{P}_N が2.0～3.0であるものから実質的になる低重合度PVAが全く予期せぬことにむしろ高重合度PVAよりも耐水性が優れていることを見出した。その理由はいまだ判然としないが、この事実は本発明のPVA系重合体が前述の各用途分野において低重合度であるがゆえの特徴を生かしながら使用される道を拓くものと考えられる。本発明のPVA系重合体は一般式(I)においてその末端基Rの種

類に応じて種々の変つた性質を有している。Rの範囲は前述した通りであるが具体的に例示するとメチル、エチル、n-ブロビル、i-ブロビル、n-ブチル、i-ブチル、セブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、i-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、t-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシルなどの炭化水素基が先ず第1のグループであり、これらの炭化水素を末端に有する低重合度PVAの中でも最も優れたものである。とりわけ炭素数4以上の炭化水素を末端に有するPVA系重合体の耐水性は優れたものであり、これらのうちで1、2の例外を除くと該重合体からの成形物の表面に撥水性をも付与する。さらに炭素数8以上好ましくは10以上の炭化水素基を有するPVA系重合体は該重合体の水溶液に高度でかつ複雑な界面活性能を付与する。第2のグループをなす末端基はヒドロキシエチル、2,3-ジヒドロキシプロビルなどのヒドロキシ炭化水素であり、これらのヒドロキシ炭化水素を末端に

有するPVA系重合体の耐水性も優れたものであるが、これら第2のグループの末端基を有するPVA系重合体は該重合体からの成形品が撥水化されていては困る場合とか、該重合体の水溶液に界面活性能を有してはいけない場合とかに有利に使用される。本発明の(I)式で表わされる末端基変性PVAはその平均重合度が10～200のものであり、平均重合度が200を越えると耐水性が良いという特徴が失なわれ、10を下回ると重合度が低すぎて高結晶性ポリマーとはもはや言えないものとなる。本発明の末端基変性PVAの特に重要な点はその分子量分布が狭く、 \bar{P}_w/\bar{P}_N が2.0～3.0の範囲内にあることである。これ以上に分子量分布が広い場合には種々の成形過程において相分離を引起すという難点が発生したり、耐水性が低下するなど工業上の有用性が失われることとなり、かかる観点よりいえば \bar{P}_w/\bar{P}_N が2.0～2.5の範囲にあるものは更に一層、高い有用性をもつものである。本発明の低重合度でかつ分子量分布の狭い、末端変性PVAは酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニ

ルなどのビニルエステル類のラジカル重合を行う際、R-SH (Rは有機残基)で表わされるメルカプタンを存在させる、いわゆる連鎖移動法によりRS-基を末端に導入せしめたポリビニルエステルを製造し、これをケン化することにより製造することができる。しかしながら、前述したビニルエステル類のラジカル重合においては単にメルカプタンを重合系に加えただけでは本発明の分子量分布の狭いポリマーを得ることはできず、このような分子量分布の狭いポリマーを得ることを目的としてビニルエステルの重合系に対しメルカプタンを添加する方法については本発明者等がすでに出願している特願昭55-103886、55-183324において詳細に開示している。

本発明のPVAの重合度はPVAをアセチル化してポリ酢酸ビニル(PVAc)とした後、アセトン溶液中の粘度測定から、中島式(中島章夫; 高分子6451, 1949)により算出されたものである。また重量平均重合度(\bar{P}_w)と数平均重合度(\bar{P}_N)はPVAを再アセチル化して得られたPVAc

のゲルバーミュエイションクロマトグラフィ(以下GPCと略記する)による測定から求められる。本発明で(I)式の末端のRS-基の分析はプロトン核磁気共鳴分析(以下H¹-NMRと略記することがある)、C¹³-核磁気共鳴分析、螢光X線などの従来公知の方法で行ない得る。本発明のPVAには、通常のPVAで含まれているのと同程度の異種結合(1,2-グリコール結合とか短鎖分岐など)を含んでいることは何等差しつかえない。また、ケン化度は必ずしも100%である必要はなく、通常のPVAと同じく部分ケン化物であつてもよい。この場合には本発明の特徴の1つである耐水性はやや失なわれはするが、なお高重合度PVAとの間には同一ケン化度で比べると、優位性を保つている。本発明の分子量分布が狭くかつ低重合度のPVAはビニルモノマー重合時の乳化安定剤や懸濁安定剤、ホットメルト接着剤、繊維糊剤、紙力増強剤などの様々な用途に使用されうる。以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらによつて何等限定されるものではない。

したPVAをアセチル化して得たPVAcの重合度は79および82であり両者はよく一致した。上記PVAを酢酸メチル(少量の水を含む)で還流下に洗滌およびメタノールで48時間ソックスレー洗浄による精製を行なつた後、重水に溶解し、プロトン核磁気共鳴分析(以下H¹-NMRと略記)を行ない第1図に示す結果を得た。これよりn-ドデシル基のメチル基のプロトンがδ=0.85-1.10 ppmに認められ、分子の片末端にCH₃-CH₂-S-基を有する低重合度ポリビニルアルコールであることが確認できた。次に前述した精製PVAをアセチル化して得たPVAcのGPC測定[機器: HLC-802R(東洋曹達工業株式会社製)、カラム: GMH6(東洋曹達工業株式会社)×2、溶媒: テトラヒドロフラン、温度: 23±1°C]を行なつたところ $\bar{P}_w/\bar{P}_n=1.92$ なる結果を得た。一方、メルカプタンの非存在下に同様の重合実験を行ない、得られたPVAcをケン化、アセチル化したPVAcの重合度は2500であるところから本実施例で得られたPVAのうち、n-ドデシルチイル基を片

実施例1

酢酸ビニル(以下VAcと略記)960部、メタノール230部およびn-ドデシルメルカプタン(以下n-DDMと略記する)0.99部を反応容器にとり内部を充分に窒素置換した後、外温を65°Cにあげ、内温が60°Cに達したところで2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.174部を含むメタノール10部を加えた。直ちにn-DDM15.3部を含むメタノール/VAc溶液(VAc濃度80%)60部を5時間にわたつて均一に加えた。5時間後の重合率は48.2%であつた。5時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外に追い出す操作をメタノールを追加しながら行ない、PVAcのメタノール溶液(濃度72%)を得た。このメタノール溶液の一部をとり、PVAc濃度50%、[NaOH]/[VAc]=0.1(モル比)となるようにNaOHのメタノール溶液を加え、40°Cでケン化して、ケン化度99.2%のPVAを得た。アセトン中の[η]より中島式で計算した重合直後のPVAcの重合度および下記に述べる方法で精製

末端に有するPVAの分率は $1 - \frac{82}{2500} = 0.967$ 、すなわち、96.7%となり、従つて本実施例で得られたPVAは実質的にn-ドデシルチイル基を片末端に有するPVAのみから構成されているということができる。

実施例2

VAc 960部、メタノール230部および2-メルカプトエタノール(以下2-MEと略記)0.38部を反応容器にとり内部を充分に窒素置換した後、外温を65°Cにあげ内温が60°Cに達したところで2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.174部を含むメタノール10部を加えた。直ちに2-MEを5.06部を含むメタノール溶液60部を5時間にわたつて均一に加えた。5時間後の重合率は49.9%であつた。5時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外に追い出す操作をメタノールを追加しながら行ない、PVAcのメタノール溶液(濃度75%)を得た。このメタノール溶液1部をとり、PVAc濃度50%、

$[\text{NaOH}] / [\text{PVAc}] = 0.1$ (モル比) となるように NaOH のメタノール溶液を加え、 40°C でケン化してケン化度 99.6% の PVA を得た。アセトン中の $[\eta]$ より中島式で計算した重合直後の PVAc の重合度および下記に述べる方法で精製した PVA をアセチル化して得た PVAc の重合度はともに 88 であり、両者はよく一致した。上記 PVA を酢酸メチル (少量の水を含む) で還流下に洗浄およびメタノールで 48 時間ソックスレー洗浄による精製を行なつた後、重水素化したジメチルスルホキサイドに溶解し、 $\text{H}^1\text{-NMR}$ を測定した。その結果を第 2 図に示したが、1 級のアルコールのプロトン (これを H^A と表わす) が $\delta = 3.35 - 3.62 \text{ ppm}$ に認められ、 $\text{H}^A\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}(\text{CH}_2-\text{CH})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^A$



として面積法で計算される数平均重合度は 80 であり、本実施例で得られた PVA は $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{S}(\text{CH}_2-\text{CH})_n\text{H}$



となつてることが確認された。次に精製した PVA をアセチル化して得た PVAc の GPC 測定を実施

例 1 と同じ測定条件で行なつたところ、 $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2.21$ であつた。同様の重合実験をメルカプタンの非存在下に行ない、得られた PVAc をケン化した後、これをアセチル化した PVAc の重合度は 2500 であることから、本実施例で得られた PVA のうち、2-ヒドロキシエチルチル基を片末端に有する PVA の分率は $1 - 88/2500 = 0.965$ すなわち、96.5% となり、従つてこのことから本実施例によつて得られた PVA は実質的に 2-ヒドロキシエチルチル基を末端に有する PVA のみから構成されているといふことができる。

実施例 3 ~ 9

実施例 1 と同様にして各種メルカプタンを用いて各種の末端基を有する PVAc や PVA を得た。これらの製造に際しての重合条件及び生成物についての分析データをまとめて表 1 に示した。尚、表 1 における PVAc の重合度は得られた PVA を再アセチル化することによつて得られた PVAc より求めたものである。

表 1

実施例	メルカプタンの種類	メルカプタン添加量(部)		5時間後 の重合率 (%)	PVAc の重合度	\bar{P}_w/\bar{P}_n	末端に RS 基 を有するもの の分率 (%)
		初期	連続				
3	n-ブロピルメルカプタン	0.37	5.76	51.9	11.8	2.31	95.3
4	n-ブチルメルカプタン	0.44	6.82	49.3	79	2.12	96.8
5	t-ブチルメルカプタン	0.44	5.84	49.1	80	2.21	96.8
6	n-オクタデシルメルカプタン	0.72	11.1	49.6	88	1.95	96.5
7	n-ヘキサデシルメルカプタン	1.27	19.5	51.7	110	1.98	95.6
8	n-オクタデシルメルカプタン	1.41	21.7	56.0	108	2.20	95.7
9	オクタセロール	0.29	7.00	44.8	110	2.15	95.6

実施例 10 ~ 実施例 13

実施例 1 と同様にして、n-ドデシルメルカプタンを用いて各種の重合度を有する PVA を得た。重合条件と分析値を表 2 に示した。

表 2

実施例	n-ドデシルメルカ プタン添加量(部)		5時間後 の重合率 (%)	PVAc の重合度	\bar{P}_w/\bar{P}_n	末端に RS 基 を有するもの の分率 (%)
	初期	連続				
10	10.2	157.3	37.8	10	1.90	99.7
11	4.1	62.7	42.7	18	1.92	99.3
12	1.67	23.9	50.7	66	2.12	97.4
13	0.48	6.32	51.3	193	2.30	92.3

実施例 14 ~ 実施例 17

実施例 2 と同様にして、2-メルカプトエタノールを用いて各種の重合度の PVA を得た。重合条件と分析値を表 3 に示した。

いて調べ、表4に示されるような結果を得た。

表 3

実施例	2-メルカプトエタノール添加量(部)		5時間後の重合率(%)	PVAcの重合度	\bar{P}_W/\bar{P}_N	末端にRS基を有するものの分率(%)
	初期	連続				
14	3.95	52.2	40.5	10	1.86	99.6
15	1.57	20.8	40.0	20	1.90	98.9
16	0.78	10.3	50.7	44	2.26	98.2
17	0.19	2.44	52.7	198	2.49	92.1

比較例 1

実施例1とはほぼ同様にして重合操作を行なつた。ただしn-DDMは1.14部を重合開始と同時に1括して重合系に加える方法をとつた。重合時間35分で重合を停止し(重合率7.0%)、実施例1と同様に処理してPVAを得た。アセチル化したPVAc重合度は185であつた。またGPCによる分析から $\bar{P}_W/\bar{P}_N = 3.5$ であつた。

物性の評価

上記の実施例及び比較例で得られたPVA、更には市販のPVAについて、これらの間の物性上の差異を見るため(1)耐水性(2)結晶化度の2点につ

(1) 耐水性の測定

実施例、比較例および市販のPVA3種(重合度1700、500および300)をそれぞれ再ケン化し、ケン化度99.9モル%以上としたものを試料とし、5%水溶液を調製した。これを室温で流延、乾燥することによりフィルムを作製した。(厚さ0.1mm、約3cm×4cm)このフィルムを五酸化リン存在下に絶乾し、40℃あるいは160℃で10分間熱処理したものについて、30℃水中の膨潤度を測定した。なお膨潤度は次式から計算した。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤フィルムの重量} - \text{膨潤後、絶乾したフィルムの重量}}{\text{膨潤後、絶乾したフィルムの重量}}$$

(2) 結晶化度の測定

膨潤度の測定に供したと同じPVAフィルムを160℃で10分間熱処理したものについて示差熱分析計にて融解熱($\triangle H_s$)を求め、 $X_c = \triangle H_s/\triangle H_c$ から結晶化度を算出した。 $\triangle H_c$ (PVA結晶の融解熱)は1660cal/mole(R.K.Tubbs,

J. Polymer Sci., A3 4181 (1965)を用いた。

表 4

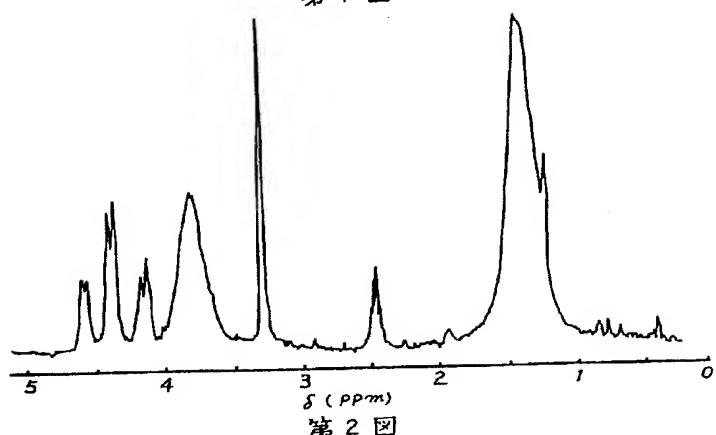
	重合度	膨潤度		結晶化度(%)
		40℃熱処理	160℃熱処理	
実施例 1	82	1.56	0.18	66
2	88	2.18	—	67
3	118	1.66	0.20	68
4	79	2.18	0.20	67
5	80	2.43	0.21	64
6	88	1.77	0.18	66
7	110	1.30	0.20	65
8	108	1.81	0.15	65
9	110	2.20	0.21	—
10	8	—	—	—
11	18	2.61	0.14	79
12	66	1.95	0.11	73
13	193	1.47	0.20	64
14	10	—	—	—
15	28	—	—	81
16	44	—	0.70	73
17	197	1.46	0.33	57
比較例 1	185	2.13	0.40	—
市販PVA	1700	2.82	0.51	40
"	500	2.03	0.39	59
"	300	3.76	0.88	62

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた低重合度PVAの H^1 -NMRのチャートであり、第2図は実施例2で得られた低重合度PVAの H^1 -NMRのチャートである。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 勤

第1図



第2図

